

DERWENT-ACC-NO: 2003-609315

DERWENT-WEEK: 200565

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Inhibition of gas hydrate formation, useful in transport in petroleum and natural gas industry and in drilling mud, uses copolymer with vinyl alcohol, olefinic comonomer and optionally vinyl or allyl ester units

INVENTOR: DAHLMANN, U; FEUSTEL, M ; FUSS, R

PATENT-ASSIGNEE: KURARAY SPECIALITIES EURO GMBH[KURS]

PRIORITY-DATA: 2001DE-1063260 (December 21, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
DE 10163260 C1	August 28, 2003	N/A	008	C07C 007/20

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 10163260C1	N/A	2001DE1063260	December 21, 2001

INT-CL (IPC): C07C007/20, E21B037/06 , F15D001/00 , F17D001/02

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10163260C

BASIC-ABSTRACT:

*multiphase mixtures*

NOVELTY - Use of 0.01-2 wt.% copolymers (I) as gas hydrate inhibitor is claimed, in which (I) have a number average molecular weight Mn of 1000 000 000 g/mole and consist of

(a) 1-99 mole-% vinyl alcohol units,

(b) 0-99 mole-% vinyl or allyl ester units and (c) 1-99 mole-% units derived from olefinically unsaturated, 218 carbon (C) compounds, which may contain 1-100 alkoxy groups and/or nitrogen (N) or sulfur (S) atoms.

DETAILED DESCRIPTION - Use of 0.01-2 wt.% copolymers (I) as gas hydrate inhibitor is claimed, in which (I) have a number average molecular weight Mn of 1000-1000000 g/mole and consist of (a) 1-99 mole-% vinyl alcohol units of formula (1), (b) 0-99 mole-% vinyl or allyl ester units of formula (2) and (c) 1-99 mole-% units derived from olefinically unsaturated, 218 carbon (C) compounds, which may contain 1-100 alkoxy groups and/or nitrogen (N) or sulfur (S) atoms:

R1 = 1-6 C alkyl;

R2 = H or methyl

. INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(1) Gas hydrate inhibitor containing (I);

(2) Inhibition of gas hydrate formation by adding (I) to an aqueous phase in contact with a gaseous, liquid or solid organic phase.

USE - Copolymers (I) are used as gas hydrate inhibitor, especially as additive to an aqueous phase in contact with a gaseous, liquid or solid organic phase (all claimed). They are useful in the petroleum and natural gas industry, to prevent gas hydrates blocking conveying equipment, e.g. pipelines, valves or

production units in which wet gas or multiphase mixtures are transported over lengthy stretches at low temperature, especially in cold regions or on the sea bed, or in drilling mud.

ADVANTAGE - Copolymers (I) act both as kinetic inhibitor (inhibiting seed formation and growth) and as agglomerate inhibitor and hence are highly effective over a wide range of application. Coadditives may be used but are not essential.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: INHIBIT GAS HYDRATE FORMATION USEFUL TRANSPORT PETROL NATURAL GAS  
INDUSTRIAL DRILL MUD COPOLYMER VINYL ALCOHOL OLEFINIC COMONOMER  
OPTION VINYL ALLYL ESTER UNIT

DERWENT-CLASS: A14 A97 H03 Q49 Q57 Q69

CPI-CODES: A10-E09B; A12-W10; A12-W10A; H03-B;

#### ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

##### Polymer Index [1.1]

018 ; H0022 H0011 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D84 F41 F89 ; G0022\*R D01 D51 D53 D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88  
D89 D90 D91 D92 D93 N\* 5A S\* 6A D11 D10 D94 D95 F34 H0204 ; P1694\*R  
D01

##### Polymer Index [1.2]

018 ; H0022 H0011 ; R22506 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D85 F41 F89 ; G0022\*R D01 D51 D53 D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88  
D89 D90 D91 D92 D93 N\* 5A S\* 6A D11 D10 D94 D95 F34 H0204 ; P1694\*R  
D01

##### Polymer Index [1.3]

018 ; H0022 H0011 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D84 F41 F89 ; G0033\*R G0022 D01 D02 D51 D53 D82 D83 D84 D85  
D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 ; P1694\*R D01 ; P1150

##### Polymer Index [1.4]

018 ; H0022 H0011 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D84 F41 F89 ; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26  
D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35 ; P1694\*R D01 ; P0088

##### Polymer Index [1.5]

018 ; H0022 H0011 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D84 F41 F89 ; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26  
D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35 ; P1694\*R D01 ; P0088

##### Polymer Index [1.6]

018 ; H0022 H0011 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D84 F41 F89 ; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D8 D42 D51 D53  
D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01 ; P1694\*R D01

##### Polymer Index [1.7]

018 ; H0022 H0011 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D84 F41 F89 ; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60  
D84 F37 F35 E00 E01 ; P1694\*R D01

##### Polymer Index [1.8]

018 ; H0022 H0011 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D84 F41 F89 ; R00902 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60  
D84 F37 F35 E00 E02 ; P1694\*R D01

##### Polymer Index [1.9]

018 ; H0022 H0011 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D84 F41 F89 ; R00654 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60  
D85 F37 F35 E00 E03 ; P1694\*R D01

##### Polymer Index [1.10]

018 ; H0022 H0011 ; R22506 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D85 F41 F89 ; G0033\*R G0022 D01 D02 D51 D53 D82 D83 D84 D85  
D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 ; P1694\*R D01 ; P1150

##### Polymer Index [1.11]

018 ; H0022 H0011 ; R22506 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58  
D63 D85 F41 F89 ; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26  
D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35 ; P1694\*R D01 ; P0088

AN 2003:673631 HCAPLUS  
 DN 139:199756  
 ED Entered STN: 28 Aug 2003  
 TI Vinyl acetate-based vinyl copolymers for inhibition of formation of natural gas hydrates  
 IN Dahlmann, Uwe; Feustel, Michael; Fuss, Robert  
 PA Kuraray Specialities Europe G.m.b.H., Germany  
 SO Ger., 8 pp.  
 CODEN: GWXXAW  
 DT Patent  
 LA German  
 IC ICM C07C007-20  
 ICS F17D001-02; E21B037-06; F15D001-00  
 CC 51-5 (Fossil Fuels, Derivatives, and Related Products)  
 Section cross-reference(s): 38

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 10163260	C1	20030828	DE 2001-10163260	20011221 <--
PRAI DE 2001-10163260		20011221		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
DE 10163260	ICM	C07C007-20
	ICS	F17D001-02; E21B037-06; F15D001-00
	IPCI	C07C0007-20 [ICM,7]; C07C0007-00 [ICM,7,C*]; F17D0001-02 [ICS,7]; F17D0001-00 [ICS,7,C*]; E21B0037-06 [ICS,7]; E21B0037-00 [ICS,7,C*]; F15D0001-00 [ICS,7]
	IPCR	F17D0001-00 [I,C*]; F17D0001-05 [I,A]
	ECLA	F17D001/05

AB Natural gas hydrate inhibitors are vinyl acetate-based copolymers, with number average mol. weight 1000-1,000,000, containing repeating units of: (1) -CH(OH)CH<sub>2</sub>-, 1-99 mol% units (vinyl alc.-type monomers), (2) -CH(R<sub>2</sub>)CH(OC(O)R<sub>1</sub>)-, 0-99 mol% units (R<sub>1</sub> = C1-6-alkyl; R<sub>2</sub> = H or Me), (3) and 1-00 mol% units derived from C2-18-alkenes or unsatd. compds., in which the copolymer contains 1-100 alkoxy groups, N atoms, or S atoms. Component (3) is selected from (meth)acrylic acid, maleic acid, maleic acid anhydride, fumaric acid, itaconic acid, vinyl C1-18-alkyl ethers, N-C1-6-alkyl(meth)acrylamides, ethylenesulfonate, and vinyl glycol ethers. Preferred polymers have a mol. weight of 1000-160,000 with 1-25 mol% units vinyl acetate or vinyl propionate and are present in the gas stream at 0.01-2 weight% concentration

ST vinyl acetate copolymer natural gas hydrate inhibitor; alkyl vinyl ether copolymer natural gas hydrate inhibitor; alkene vinyl acetate copolymer natural gas hydrate inhibitor

IT Vinyl compounds, uses  
 RL: NUU (Other use, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical process); PYP (Physical process); PROC (Process); USES (Uses)  
 (polymers, inhibitors; vinyl acetate-based vinyl copolymers for inhibition of formation of natural gas hydrates)

IT Natural gas hydrates  
 RL: FMU (Formation, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical process); PYP (Physical process); FORM (Formation, nonpreparative); PROC (Process)  
 (vinyl acetate-based vinyl copolymers for inhibition of formation of natural gas hydrates)

IT Carboxylic acids, uses  
 RL: NUU (Other use, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical process); PYP (Physical process); PROC (Process); USES (Uses)  
 (vinyl esters, polymers, inhibitors; vinyl acetate-based vinyl copolymers for inhibition of formation of natural gas hydrates)

IT Ethers, uses  
 RL: NUU (Other use, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical

process); PYP (Physical process); PROC (Process); USES (Uses)  
(vinyl, polymers, inhibitors; vinyl acetate-based vinyl copolymers for  
inhibition of formation of natural gas hydrates)

IT 9011-07-8, Vinyl acetate-maleic anhydride copolymer 25776-89-0  
202797-99-7 583052-49-7

RL: NUU (Other use, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical  
process); PYP (Physical process); PROC (Process); USES (Uses)  
(inhibitors; vinyl acetate-based vinyl copolymers for inhibition of  
formation of natural gas hydrates)

RE.CNT 4 THERE ARE 4 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD  
RE

- (1) Anon; EP 0896123 A1 HCAPLUS
- (2) Anon; EP 1048892 A1 HCAPLUS
- (3) Anon; WO 9325798 A1 HCAPLUS
- (4) Anon; WO 9412761 A1 HCAPLUS

PUB-NO: DE010163260C1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 10163260 C1

TITLE: Inhibition of gas hydrate formation, useful in transport in petroleum and natural gas industry and in drilling mud, uses copolymer with vinyl alcohol, olefinic comonomer and optionally vinyl or allyl ester units

PUBN-DATE: August 28, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAHLMANN, UWE	DE
FEUSTEL, MICHAEL	DE
FUSS, ROBERT	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KURARAY SPECIALITIES EUROP GMB	DE

APPL-NO: DE10163260

APPL-DATE: December 21, 2001

PRIORITY-DATA: DE10163260A ( December 21, 2001)

INT-CL (IPC): C07C007/20, F17D001/02 , E21B037/06 , F15D001/00

EUR-CL (EPC): F17D001/05

ABSTRACT:

CHG DATE=20040306 STATUS=O>Use of 0.012 wt.% copolymers (I) as gas hydrate inhibitor is claimed, in which (I) have a number average molecular weight Mn of 1000-1000000 g/mole and consist of (a) 1-99 mole-% vinyl alcohol units, (b) 0-99 mole-% vinyl or allyl ester units and (c) 1-99 mole-% units derived from olefinically unsaturated, 2-18 carbon (C) compounds, which may contain 1-100 alkoxy groups and/or nitrogen (N) or sulfur (S) atoms. Use of 0.012 wt.% copolymers (I) as gas hydrate inhibitor is claimed, in which (I) have a number average molecular weight Mn of 1000-1000000 g/mole and consist of (a) 1-99 mole-% vinyl alcohol units of formula (1), (b) 0-99 mole-% vinyl or allyl ester units of formula (2) and (c) 1-99 mole-% units derived from olefinically unsaturated, 2-18 carbon (C) compounds, which may contain 1-100 alkoxy groups and/or nitrogen (N) or sulfur (S) atoms: R1 = 1-6 C alkyl; R2 = H or methyl . Independent claims are also included for the following: (1) Gas hydrate inhibitor containing (I); (2) Inhibition of gas hydrate formation by adding (I) to an aqueous phase in contact with a gaseous, liquid or solid organic phase.



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Patentschrift  
10 DE 101 63 260 C 1

51 Int. Cl. 7:  
C 07 C 7/20  
F 17 D 1/02  
E 21 B 37/06  
F 15 D 1/00

21 Aktenzeichen: 101 63 260.6-44  
22 Anmeldetag: 21. 12. 2001  
43 Offenlegungstag: -  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 28. 8. 2003

DE 101 63 260 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Kuraray Specialities Europe GmbH, 65929  
Frankfurt, DE  
74 Vertreter:  
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

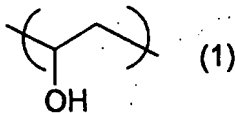
72 Erfinder:  
Dahlmann, Uwe, Dr., 69126 Heidelberg, DE; Feustel,  
Michael, Dr., 55278 Königernheim, DE; Fuss, Robert,  
Dr., 65835 Liederbach, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

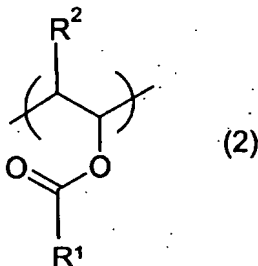
EP 10 48 892 A1  
EP 08 96 123 A1  
WO 94 12 761 A1  
WO 93 25 798 A1

54 Additive, Verwendung und Verfahren zur Inhibierung der Gashydratbildung

57 Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung  
von Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekular-  
gewicht von 1000 bis 1000000 g/Mol, enthaltend  
a) zwischen 1 und 99 Mol-% Struktureinheiten der Formel



und  
b) zwischen 0 und 99 Mol-% Struktureinheiten der Formel



worin R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl be-  
deuten, und  
c) 1 bis 99 Mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus olefi-  
nisch ungesättigten Verbindungen mit 2 bis 18 Kohlen-  
stoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 100 Alkoxygruppen  
und/oder gegebenenfalls Stickstoffatome oder Schwefe-  
latome enthalten können,

DE 101 63 260 C 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv, seine Verwendung und ein Verfahren zur Inhibierung von Keimbildung, Wachstum und/oder Agglomeration von Gashydraten, indem einem zur Hydratbildung neigenden, aus Wasser, Gas und ggf. Kondensat bestehenden Mehrphasengemisch oder einer zur Gashydratbildung neigenden Bohrspülflüssigkeit eine wirksame Menge eines Inhibitors zugegeben wird, der modifizierte Polymere des Vinylalkohols enthält.

[0002] Gashydrate sind kristalline Einschlussverbindungen von Gasmolekülen in Wasser, die sich unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen (niedrige Temperatur und hoher Druck) bilden. Hierbei bilden die Wassermoleküle Käfigstrukturen um die entsprechenden Gasmoleküle aus. Das aus den Wassermolekülen gebildete Gittergerüst ist thermodynamisch instabil und wird erst durch die Einbindung von Gasmolekülen stabilisiert. Diese eisähnlichen Verbindungen können in Abhängigkeit von Druck und Gaszusammensetzung auch über den Gefrierpunkt von Wasser (bis über 25°C) hinaus existieren.

[0003] In der Erdöl- und Erdgasindustrie sind insbesondere die Gashydrate von großer Bedeutung, die sich aus Wasser und den Erdgasbestandteilen Methan, Ethan, Propan, Isobutan, n-Butan, Stickstoff, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff bilden. Insbesondere in der heutigen Erdgasförderung stellt die Existenz dieser Gashydrate ein großes Problem dar, besonders dann, wenn Nassgas oder Mehrphasengemische aus Wasser, Gas und Alkangemischen unter hohem Druck niedrigen Temperaturen ausgesetzt werden. Hier führt die Bildung der Gashydrate aufgrund ihrer Unlöslichkeit und kristallinen Struktur zur Blockierung verschiedenster Fördereinrichtungen, wie Pipelines, Ventilen oder Produktionseinrichtungen, in denen über längere Strecken bei niedrigeren Temperaturen Nassgas oder Mehrphasengemische transportiert werden, wie dies speziell in kälteren Regionen der Erde oder auf dem Meeresboden vorkommt.

[0004] Außerdem kann die Gashydratbildung auch beim Bohrvorgang zur Erschließung neuer Gas- oder Erdöllagerstätten bei entsprechenden Druck- und Temperaturverhältnissen zu Problemen führen, indem sich in den Bohrspülflüssigkeiten Gashydrate bilden.

[0005] Um solche Probleme zu vermeiden, kann die Gashydratbildung in Gaspipelines, beim Transport von Mehrphasengemischen oder in Bohrspülflüssigkeiten durch Einsatz von größeren Mengen (mehr als 10 Gew.-% bezüglich des Gewichts der Wasserphase) niederen Alkoholen, wie Methanol, Glykol, oder Diethylenglykol unterdrückt werden. Der Zusatz dieser Additive bewirkt, dass die thermodynamische Grenze der Gashydratbildung zu niedrigeren Temperaturen und höheren Drücken hin verlagert wird (thermodynamische Inhibierung). Durch den Zusatz dieser thermodynamischen Inhibitoren werden allerdings größere Sicherheitsprobleme (Flammpunkt und Toxizität der Alkohole), logistische Probleme (große Lagertanks, Recycling dieser Lösungsmittel) und dementsprechend hohe Kosten, speziell in der offshore-Förderung, verursacht.

[0006] Heute versucht man deshalb, thermodynamische Inhibitoren zu ersetzen, indem man bei Temperatur- und Druckbereichen, in denen sich Gashydrate bilden können, Additive in Mengen < 2% zusetzt, die die Gashydratbildung entweder zeitlich hinauszögern (kinetische Inhibitoren) oder die Gashydratagglomerate klein und damit pumpbar halten, so dass diese durch die Pipeline transportiert werden können (sog. Agglomerat-Inhibitoren oder Anti-Agglomerates). Die dabei eingesetzten Inhibitoren behindern entweder die Keimbildung und/oder das Wachstum der Gashydratpartikel, oder modifizieren das Hydratwachstum derart, dass kleinere Hydratpartikel resultieren.

[0007] Als Gashydratinhibitoren wurden in der Patentliteratur neben den bekannten thermodynamischen Inhibitoren eine Vielzahl monomerer als auch polymerer Substanzklassen beschrieben, die kinetische Inhibitoren oder Agglomeratinhibitoren darstellen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Polymere mit Kohlenstoff-Backbone, die in den Seitengruppen sowohl cyclische (Pyrrolidon- oder Caprolactamreste) als auch acyclische Amidstrukturen enthalten.

[0008] So wird in WO-94/12761 ein Verfahren zur kinetischen Inhibierung der Gashydratbildung durch die Verwendung von Polyvinylactamen mit einem Molekulargewicht von  $M_w > 40.000$  D, und in WO-93/25798 wird ein solches Verfahren unter Verwendung von Polymeren und/oder Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit einem Molekulargewicht von  $M_w > 5.000$  bis  $40.000$  D offenbart.

[0009] EP-A-0 896 123 offenbart Gashydratinhibitoren, die Copolymere aus alkoxylierter (Meth)Acrylsäure ohne Alkyl-Endkappe und cyclischen N-Vinylverbindungen enthalten können.

[0010] EP-A-1 048 892 beschreibt die Verwendung von Additiven zur Fließverbesserung von wasserhaltigem Petroleum, wobei dieses Polyvinylalkohol oder teilverseiftes Polyvinylacetat als Keimbildner für Gashydrate in Verbindung mit geeigneten Dispergatoren enthalten kann.

[0011] Die beschriebenen Additive besitzen nur eingeschränkte Wirksamkeit als kinetische Gashydratinhibitoren und/oder Anti-Agglomerates, müssen mit Co-Additiven verwendet werden, oder sind nicht in ausreichender Menge oder nur zu hohen Preisen erhältlich.

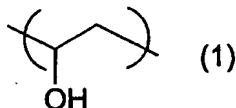
[0012] Um Gashydratinhibitoren auch bei stärkerer Unterkühlung als zur Zeit möglich, d. h. weiter innerhalb der Hydratregion einsetzen zu können, bedarf es einer weiteren Wirkungssteigerung im Vergleich zu den Hydratinhibitoren des Standes der Technik. Zusätzlich sind in Bezug auf ihre biologische Abbaubarkeit und Toxizität verbesserte Produkte erwünscht.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, verbesserte Additive zu finden, die sowohl die Bildung von Gashydraten verlangsamen (kinetische Inhibitoren) als auch Gashydratagglomerate klein und pumpbar halten (Anti-Agglomerates), um so ein breites Anwendungsspektrum mit hohem Wirkpotential zu gewährleisten. Des weiteren sollten die derzeit verwendeten thermodynamischen Inhibitoren (Methanol und Glykole), die beträchtliche Sicherheitsprobleme und Logistikprobleme verursachen, ersetzt werden können. Ferner soll ein Co-Additiv nicht zwingend erforderlich sein.

[0014] Wie nun überraschenderweise gefunden wurde, eignen sich sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Copolymere des Vinylalkohols mit Vinylestern und weiteren olefinisch ungesättigten Verbindungen als Gashydratinhibitoren. Die Produkte können je nach Struktur sowohl die Keimbildung und Wachstum von Gashydraten verzögern (kinetische Gashydratinhibitoren) als auch die Agglomeration von Gashydraten unterdrücken (Agglomerat-Inhibitoren).

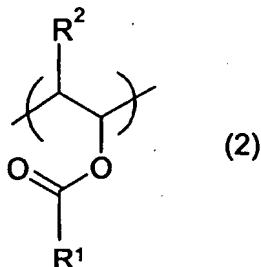
[0015] Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 1.000.000 g/mol, bestehend aus

a) zwischen 1 und 99 Mol-% Struktureinheiten der Formel



und

b) zwischen 0 und 99 Mol-% Struktureinheiten der Formel



worin R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

c) 1 bis 99 Mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus olefinisch ungesättigten Verbindungen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 100 Alkoxygruppen und/oder gegebenenfalls Stickstoffatome oder Schwefelatome enthalten können, in Mengen zwischen 0,01 und 2 Gew.-% als Gashydratinhibitoren.

[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel (Additiv) zur Verhinderung der Bildung von Gashydraten, enthaltend Copolymere wie vorstehend definiert.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Inhibierung der Bildung von Gashydraten, indem einer mit einer gasförmigen, flüssigen oder festen organischen Phase in Verbindung stehenden wässrigen Phase, in der die Gashydratbildung verhindert werden soll, Copolymere wie vorstehend definiert zugesetzt werden.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung leiten sich die Struktureinheiten der Formel 2 von Vinylacetat oder Vinylpropionat ab. R<sup>2</sup> bedeutet vorzugsweise Wasserstoff.

[0019] Bevorzugt ist ein Gehalt an Struktureinheiten der Formel 2 zwischen 1 und 25, insbesondere 2 bis 12 Mol-%.

[0020] Die Struktureinheiten der Formeln (1) und (2) sind nach literaturbekannten Verfahren durch iterative Hydrolyse von Vinylestercopolymeren darstellbar.

[0021] Die Struktureinheiten c) sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

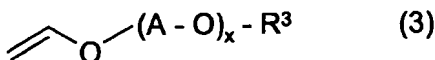
- Olefinen mit 2 bis 18 C-Atomen,
- (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure
- Vinylalkylethern mit Alkylgruppen von 1 bis 18 C-Atomen,
- (Meth)Acrylsäureamiden mit gegebenenfalls sulfonierten N-ständigen Alkyl(en)gruppen von 1 bis 6 C-Atomen,
- Vinylglykolether mit 1 bis 100 Alkoxygruppen, sowie
- Ethylensulfonat.

[0022] Bei den Olefinen handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Olefine, vorzugsweise mit einer endständigen Doppelbindung, weiterhin vorzugsweise mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0023] Bevorzugte Vinylalkylether tragen Alkylgruppen von 1 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0024] Ein bevorzugtes (Meth)Acrylsäureamid ist Acrylamidopropenylsulfonsäure (AMPS).

[0025] Vinylglykolether entsprechen der Formel 3



worin x für eine Zahl von 1 bis 100, A für C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen und R<sup>3</sup> für H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl steht. Vorzugsweise handelt es sich bei A um eine Ethylengruppe und bei R<sup>3</sup> um Wasserstoff.

[0026] Die bevorzugten Mengen an Struktureinheiten a), b) und c) liegen für alle Ausführungsformen bei 2 bis 98, insbesondere 17 bis 83 mol-%. Die Struktureinheiten a), b) und c) ergeben zusammen 100 mol-%.

[0027] Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Vinylester in alkoholischer oder wässriger Lösung unter Verwendung eines geeigneten Radikalstarters. Als alkoholisches Lösungsmittel eignen sich Monoalkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole.

[0028] Der Anteil an nicht hydrolysierten Struktureinheiten der Formel 2 wird durch Variation von Katalysatorkonzentration, Reaktionstemperatur und Reaktionszeit eingestellt.

[0029] Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Copolymere liegt vorzugsweise zwischen 1000 und 160 000, insbesondere 2000 bis 50 000 g/mol.

[0030] Die erfindungsgemäßen Polymere umfassen Polymere mit syndiotaktischem, isotaktischem und/oder ataktischem Kettenaufbau. Sie können als random- oder Blockpolymere vorliegen.



[0031] Die Polymere können alleine oder in Kombination mit anderen bekannten Gashydratinhibitoren eingesetzt werden. Im allgemeinen wird man dem zur Hydratbildung neigenden System soviel des erfindungsgemäßen Gashydratinhibitors zusetzen, dass man unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen eine ausreichende Inhibierung erhält. Die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren werden im allgemeinen in Mengen zwischen 0,01 und 2 Gew.-% (be-

zogen auf das Gewicht der wässrigen Phase), entsprechend 100–20.000 ppm, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% verwendet. Werden die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren in Mischung mit anderen Gashydratinhibitoren verwendet, so beträgt die Konzentration der Mischung 0,01 bis 2 bzw. 0,02 bis 1 Gew.-% in der wässrigen Phase.

[0032] Die Polymere werden vorzugsweise zur Anwendung als Gashydratinhibitoren in alkoholischen Lösungsmitteln wie wasserlösliche Monoalkohole, z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, sowie oxethylierten Monoalkoholen, wie Butylglykol, Isobutylglykol, Butyldiglykol und Polyglykole gelöst.

## Beispiele

### Synthese der Polymere

15

#### Polymer 1

[0033] In eine methanolische Lösung eines Vinylacetat/Vinylisobutylether-Polymers (Molekulargewicht nach GPC ca. 28 000; Trockengehalt ca. 25%) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung einer katalytischen Mengen Natriumhydroxid in Methanol/Wasser sukzessive so zugegeben, daß nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden ein Hydrolysegrad der Acetateinheiten von 69 mol-% erreicht war.

#### Polymer 2

[0034] In eine methanolische Lösung eines Vinylacetat/Triethylenglykoldimethylvinylether-Polymers (Molekulargewicht nach GPC ca. 37 000; Trockengehalt ca. 32%) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung einer katalytischen Mengen Natriumhydroxid in Methanol/Wasser sukzessive so zugegeben, daß nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden ein Hydrolysegrad der Acetateinheiten von 56 mol-% erreicht war.

30

#### Polymer 3

[0035] In eine methanolische Lösung eines Vinylacetat/Triethylenglykoldimethylvinylether-Polymers (Molekulargewicht nach GPC ca. 37 000; Trockengehalt ca. 32%) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung einer katalytischen Mengen Natriumhydroxid in Methanol/Wasser sukzessive so zugegeben, daß nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden ein Hydrolysegrad der Acetateinheiten von 94 mol-% erreicht war.

35

#### Polymer 4

[0036] In eine methanolische Lösung eines Vinylacetat/Hydroxybutylvinylether-Polymers (Molekulargewicht nach GPC ca. 42 000; Trockengehalt ca. 27%) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung einer katalytischen Mengen Natriumhydroxid in Methanol/Wasser sukzessive so zugegeben, daß nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden ein Hydrolysegrad der Acetateinheiten von 88 mol-% erreicht war.

40

#### Polymer 5

[0037] Bei Raumtemperatur wurden 100 g eines Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid-Polymers (Molekulargewicht nach GPC ca. 15 000) in gepulverter Form in eine alkalische Methanol-Lösung so eingetragen, daß Reaktionstemperatur nicht über 45°C stieg. Nach Beendigung der Exothermie wurden weitere 2 h bei 40°C gerührt, bis der Hydrolysegrad 98 mol-% betrug.

45

50

#### Polymer 6 (Vergleich)

[0038] Als Vergleichsbeispiel und zur Herstellung synergistischer Mischungen wurde Polyvinylcaprolactam mit  $M_w = 5000$  g/mol als 25%ige Lösung in Butylglykol verwendet.

55

#### Polymer 7 (Vergleich)

[0039] Als Vergleichsbeispiel und zur Herstellung synergistischer Mischungen wurde ein Copolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylformamid mit  $M_w = 7000$  g/mol als 25%ige Lösung in Polyglykol verwendet.

60

### Wirksamkeit der Polymeren als Gashydratinhibitoren

[0040] Zur Untersuchung der inhibierenden Wirkung der Polymere wurde ein Stahl-Rührautoklav mit Temperatursteuerung, Druck- und Drehmomentaufnehmer mit 450 ml Innenvolumen benutzt. Für Untersuchungen zur kinetischen Inhibierung wurde der Autoklav mit destilliertem Wasser und Gas im Volumenverhältnis 20 : 80 gefüllt, für Untersuchungen der Agglomeratinhibierung wurde zusätzlich Kondensat zugegeben. Abschließend wurde bei unterschiedlichen Drücken Erdgas aufgepresst.

65

[0041] Ausgehend von einer Anfangstemperatur von 17,5°C wurde innerhalb von 2 h auf 2°C abgekühlt, dann 18 h bei

2°C gerührt und innerhalb von 2 h wieder auf 17,5°C aufgeheizt. Dabei wird zunächst eine Druckabnahme gemäß der thermischen Kompression des Gases beobachtet. Tritt während der Unterkühlzeit die Bildung von Gashydratkeimen auf, so verringert sich der gemessene Druck, wobei ein Anstieg des gemessenen Drehmoments und ein leichter Anstieg der Temperatur zu beobachten ist. Weiteres Wachstum und zunehmende Agglomeration der Hydratkeime führen ohne Inhibitor schnell zu einem weiteren Anstieg des Drehmomentes. Beim Erwärmen des Gemisches zerfallen die Gashydrate, so dass man den Anfangszustand der Versuchsreihe erreicht.

[0042] Als Maß für die inhibierende Wirkung des Polymers wird die Zeit vom Erreichen der Minimaltemperatur von 2°C bis zur ersten Gasaufnahme ( $t_{\text{ind}}$ ) bzw. die Zeit bis zum Anstieg des Drehmomentes ( $t_{\text{agg}}$ ) benutzt. Lange Induktionszeiten bzw. Agglomerationszeiten weisen auf eine Wirkung als kinetischer Inhibitor hin. Das im Autoklaven gemessene Drehmoment dient dagegen als Größe für die Agglomeration der Hydratkristalle. Der gemessene Druckverlust ( $\Delta p$ ) lässt einen direkten Schluss auf die Menge gebildeter Hydratkristalle zu. Bei einem guten Antiagglomerant ist das Drehmoment, das sich nach Bildung von Gashydraten aufbaut, gegenüber dem Blindwert deutlich verringert. Im Idealfall bilden sich schneecartige, feine Hydratkristalle in der Kondensatphase, die sich nicht zusammenlagern und somit nicht zum Verstopfen der zum Gastransport und zur Gasförderung dienenden Installationen führen.

Tabelle 1

Zusammensetzung und Eigenschaften der verwendeten Erdgase

	Gas 1	Gas 2
Methan	79,3	92,1
Ethan	10,8	3,5
Propan	4,8	0,8
Butan	1,9	0,7
Kohlendioxid	1,4	0,6
Stickstoff	1,8	2,3
$T_1$	12°C	7°C
$T_2$	18°C	12°C

[0043]  $T_1$  und  $T_2$  sind die Unterkühlungen unter die Gleichgewichtstemperatur der Hydratbildung bei 50 und 100 bar.

[0044] Als Vergleichssubstanz wurde eine Lösung von Polyvinylcaprolactam in Butylglykol herangezogen, Molekulargewicht 5000 g/mol.

[0045] Die Additive wurde in einer Konzentration von 5000 ppm eingesetzt.

Tabelle 2

Wirksamkeit der Polymeren als Gashydratinhibitoren

Bsp. Nr.	Inhibitor	Gas	Druck p (bar)	T <sub>ind</sub> (h)	Druckverlust Δ p (bar)	T <sub>agg</sub> (h)
1	ohne	1	50	0		0
2	ohne	2	100	0		0
3	Polymer 1	1	50	< 5 min	5,4	5,5
4	Polymer 1	2	40	13,5	0	18
5	Polymer 1	2	100	2,5	0	4,5
6	Polymer 2	2	40	4,5	7,5	7,7
7	Polymer 3	2	40	< 5 min	8,4	7,8
8	Polymer 4	1	50	< 5 min	12,0	4,6
9	Polymer 4	2	40	7,5	0	9
10	Polymer 5	1	50	< 5 min	21,3	2,3
11	Polymer 1 und Polymer 6	1	50	7,5	0	18
12	Polymer 1 und Polymer 7	1	50	9,0	0	18
13	Polymer 6 (Vergleich)	1	50	< 5 min	4,6	0,2
14	Polymer 7 (Vergleich)	2	100	< 5 min	21,0	5,2

[0046] Wie aus den obigen Testresultaten zu erkennen ist, wirken die erfindungsgemäßen Produkte, vor allem die mit freien OH-Gruppen und kurzen Alkylresten, als kinetische Hydratinhibitoren und zeigen eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik. Die gebildeten Gashydrate fallen schneeartig und fein verteilt an, so dass eine signifikante Zunahme des Drehmoments nur nach langen Testläufen beobachtet werden konnte.

[0047] Um die Wirkung als Agglomeratinhibitoren zu prüfen, wurde im oben verwendeten Testautoklaven Wasser und Testbenzin vorgelegt (20% des Volumens im Verhältnis 1 : 2) und bezogen auf die Wasserphase 5000 ppm des jeweiligen Additivs zugegeben.

[0048] Bei einem Autoklavendruck von 90 bar und einer Rührgeschwindigkeit von 5000 U/min wurde die Temperatur von anfangs 17,5°C innerhalb von 2 Stunden auf 2°C abgekühlt, dann 16 Stunden bei 2°C gerührt und wieder erwärmt. Dabei wurde die Induktionszeit bis zum Auftreten der ersten Hydratbildung und das dabei auftretende Drehmoment am Rührer gemessen, das ein Maß für die Agglomeration der Gashydrate ist.

Tabelle 3

## Drehmomente

Beispiel	Inhibitor	Druckverlust $\Delta p$ (bar)	Temperaturanstieg $\Delta T$ (K)	Drehmomentanstieg $\Delta M$ (Ncm)
15	ohne	> 40	> 8	8,8
16	Polymer 2	15,1	0,8	0,2
17	Polymer 4	19,9	0,8	0,5
18	TBAB	21,5	1,0	1,5
19	TBAB	15,0	1,0	1,2

[0049] Wie aus diesen Beispielen zu ersehen ist, waren die gemessenen Drehmomente im Vergleich zum Blindwert trotz heftiger Hydratbildung stark reduziert. Dies spricht für eine deutliche agglomeratinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Produkte.

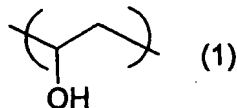
[0050] Als Vergleichssubstanz wurde ein zwei kommerziell erhältlicher Antiagglomerat-Inhibitoren aus Basis Tetra-butylammoniumbromid (TBAB) herangezogen.

[0051] Entgegen der vorbeschriebenen Verwendung von Polyvinylalkoholen als Keimbildner in Verbindung mit geeigneten Dispergatoren kann durch geeignete Modifizierung der PVA-Polymerbackbone der erfindungsgemäßen Additive die Balance zwischen hydrophilen und lipophilen Anteil (HLB) nach den gegebenen Bedingungen, wie Gaszusammensetzung, Kondensat- und Wasseranteil so eingestellt werden, dass einerseits eine inhibierende und andererseits nach Bildung der Gashydrate eine Wirkung als Antiagglomerat ohne zusätzliche Dosierung eines Dispergators erreicht wird.

## Patentansprüche

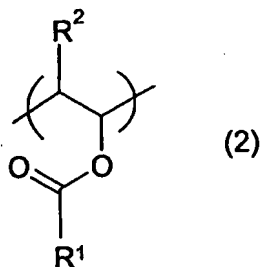
1. Verwendung von Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 1.000.000 g/mol, bestehend aus

a) zwischen 1 und 99 Mol-% Struktureinheiten der Formel



und

b) zwischen 0 und 99 Mol-% Struktureinheiten der Formel



worin  $R^1$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und  $R^2$  Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

c) 1 bis 99 Mol-% Struktureinheiten, abgeleitet aus olefinisch ungesättigten Verbindungen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls 1 bis 100 Alkoxygruppen und/oder gegebenenfalls Stickstoffatome oder Schwefelatome enthalten können, in Mengen zwischen 0,01 und 2 Gew.-% als Gashydratinhibitoren.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin die Struktureinheiten c) aus der Gruppe bestehend aus

Olefinen mit 2 bis 18 C-Atomen,

(Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure

Vinylalkylether mit Alkylgruppen von 1 bis 18 C-Atomen,

(Meth)Acrylsäureamiden mit gegebenenfalls sulfonierten N-ständigen Alkyl(en)gruppen von 1 bis 6 C-Atomen,

Vinylglykolether mit 1 bis 100 Alkoxygruppen, sowie

Ethylensulfonat

ausgewählt sind.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei die Struktureinheiten der Formel 2 von Vinylacetat oder Vi-

nylpropionat abgeleitet sind.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Gehalt an Struktureinheiten der Formel 2 zwischen 1 und 25 mol-% liegt.

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Molekulargewicht der Copolymeren zwischen 1.000 und 160.000 g/mol liegt.

6. Mittel zur Verhinderung der Bildung von Gashydraten, enthaltend Copolymere wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definiert.

7. Verfahren zur Inhibierung der Bildung von Gashydraten, indem einer mit einer gasförmigen, flüssigen oder festen organischen Phase in Verbindung stehenden wässrigen Phase, in der die Gashydratbildung verhindert werden soll, Copolymere wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definiert zugesetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65